

## 明 細 書

耐熱感光性樹脂組成物、該組成物を用いたパターン製造方法、及び電子部品

## 5 技術分野

この発明は、本発明は、耐熱感光性樹脂組成物に関する。特に耐熱感光性材料として、半導体デバイスの表面保護膜及び層間絶縁膜に用いられる材料に関する。に関するものである。

## 10 背景技術

半導体工業にあつては、従来、層間絶縁膜材料には、無機材料が用いられていたが、近年、この層間絶縁膜材料にポリイミド樹脂などのような耐熱性に優れた有機物が、その特性を活かして使用されてきている。

しかし、半導体集積回路やプリント基板上の回路パターン形成は、基材表面へのレジスト層の成膜、所定箇所への露光、エッチング等により不要箇所の除去、基板表面の洗浄作業等の煩雑で多岐に亘る工程を経てパターン形成が行われることから、露光及び現像によるパターン形成後も必要な部分のレジストを絶縁材料としてそのまま残して用いることができる耐熱感光材料の開発が望まれている。そうした要求に対して、最近では半導体製造プロセス短縮のために、レジストに用いる構成樹脂として、樹脂自体に感光性を付与し、塗布、露光、現像により容易にパターン形成が可能となる、感光性ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールが主流となりつつある。従来の感光性ポリイミドは有機溶媒を現像液とし、露光部を不溶化するネガ型が主流であり、例えばポリイミド前駆体の酸官能基に対し、感光基を有する化合物を付加もしくは混合する方法（特開昭54-109828号公報を参照）などが光架橋反応によりコントラストを作り出すネガ型の感光性ポリイミドとして提案されている。

一方最近では材料コストや環境保全の点からアルカリ水溶液現像の要求が高ま

って来ている。これまでの技術として、感光剤をナフトキノンジアジド化合物として、酸官能基を有するポリベンゾオキサゾール前駆体をベース樹脂にしたもの（特公平1-46862号公報を参照）などが提案されている。

5 こうした感光性樹脂では現像特性に重点が置かれており、そのため溶解性を高めるべく低い分子量にて重合体を作成している。しかしながら、低い分子量の重合体は、硬化しても十分な機械特性が得られないため、従来の感光性樹脂材料には、樹脂としての望ましい特性が失われてしまうという問題があった。

10 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、優れた硬化樹脂性質を持つ感光性ポリイミド前駆体、又はポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド又はポリベンゾオキサゾール、又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物である樹脂組成物と、前記樹脂組成物を使用したパターンの製造方法、及び前記パターンを有してなる電子デバイスを有する電子部品を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

15 本発明者らは、前記事情に鑑み鋭意検討した結果、耐熱重合体もしくはその前駆体の酸官能基もしくはその誘導置換基を利用し、アミン官能基から誘導される置換基を有する化合物等と組み合わせて用いると、硬化過程で樹脂成分がより高分子量化すると推定され、これにより、現像特性を損なうことなく、所要の硬化樹脂性質を持たせることができることを見出した。

20 本発明は、優れた硬化樹脂性質を持つに至る感光性ポリイミド前駆体、又はポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド又はポリベンゾオキサゾール、又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物である樹脂組成物と、前記樹脂組成物を使用したパターンの製造方法、及び前記パターンを有してなる電子デバイスを有する電子部品を提供するものである。

25 すなわち本発明は、以下の通りである。

[1] (A) 酸性官能基及び／又はその誘導置換基を有する重合体と、(B) アミン官能基から誘導される置換基を少なくとも一つ有する化合物と、(C) 光

反応性化合物と、及び (D) 溶媒とを含有してなる感光性樹脂組成物。

[2] 前記 (B) 成分が、さらに酸性官能基及び／又はその誘導置換基を少なくとも一つ有する化合物であることを特徴とする [1] に記載の感光性樹脂組成物。

5 [3] 前記 (B) 成分が、アミン官能基から誘導される置換基を一つ又は二つ有する化合物であることを特徴とする [1] に記載の感光性樹脂組成物。

[4] 前記 (B) 成分が、前記酸性官能基及び／又はその誘導置換基を一つ又は二つ有することを特徴とする [3] に記載の感光性樹脂組成物。

10 [5] 前記 (A) 成分が、少なくとも一つのアミン官能基から誘導される置換基をさらに自身に、又は他の (A) 成分に有し、かつ前記 (B) 成分が、さらに酸性官能基及び／又はその誘導置換基を少なくとも一つ有することを特徴とする [1] に記載の感光性樹脂組成物。

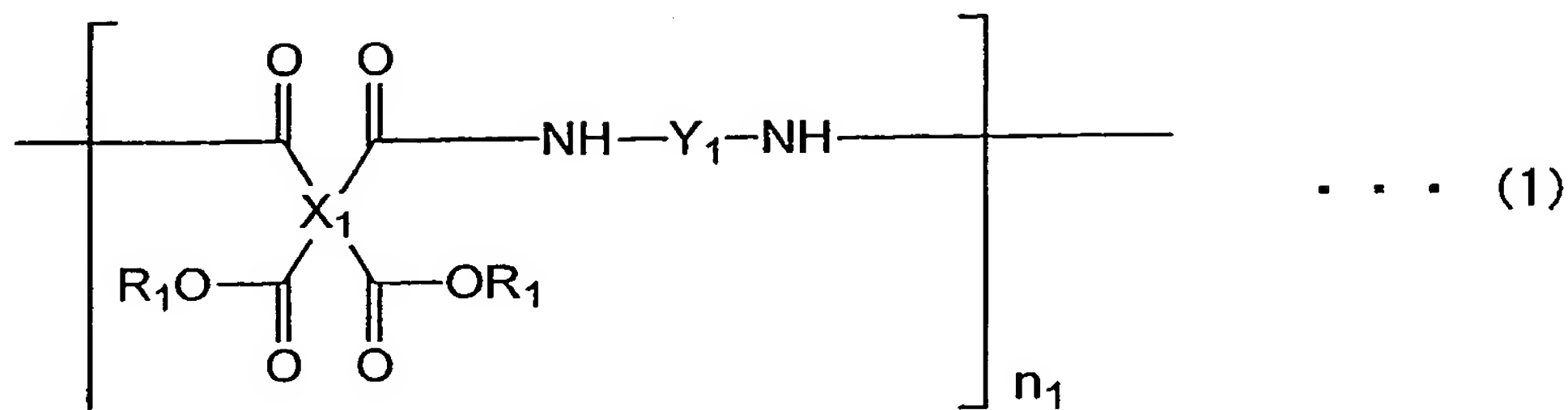
[6] 前記 (A) 成分の前記アミン官能基から誘導される置換基が一つであり、前記 (B) 成分の前記アミン官能基から誘導される置換基が一つ又は二つであり、  
15 前記 (B) 成分の前記酸性官能基及び／又はその誘導置換基が一つであることを特徴とする [5] に記載の感光性樹脂組成物。

[7] 前記重合体 (A) が、耐熱樹脂重合体であることを特徴とする [1] に記載の感光性樹脂組成物。

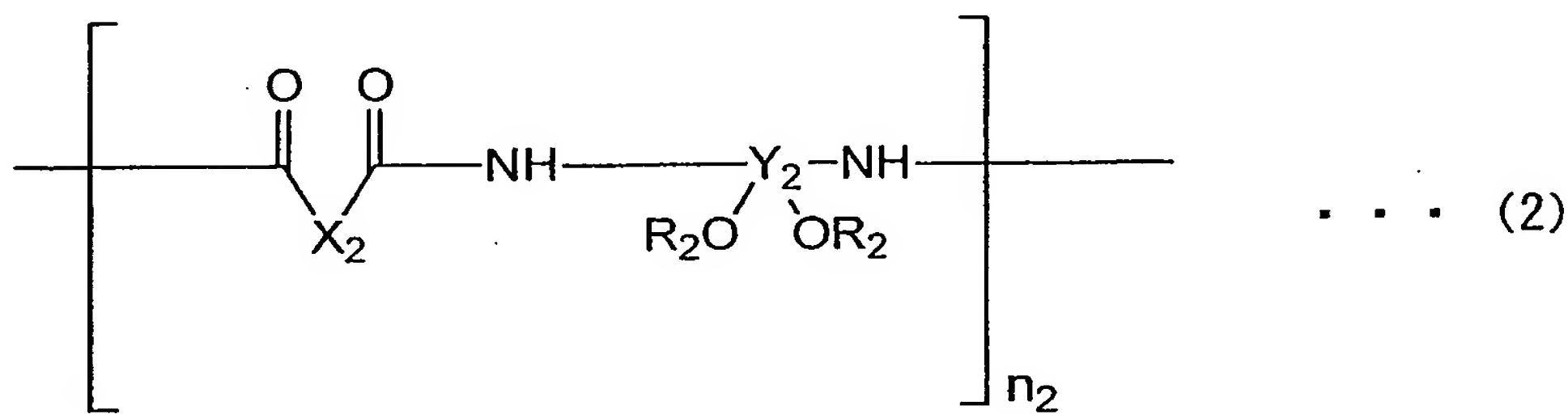
20 [8] 前記重合体 (A) が有する酸性官能基が、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基であることを特徴とする [1] に記載の感光性樹脂組成物。

[9] 前記耐熱重合体が、下記一般式 (1) で示されるポリイミド前駆体もしくはその前駆体から誘導されるポリイミド、下記一般式 (2) で示されるポリベンゾオキサゾール前駆体もしくはその前駆体から誘導されるポリベンゾオキサゾール、又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物であることを特徴とする [7]  
25 ] または [8] に記載の感光性樹脂組成物。

4



(式(1)中、 $X_1$ は4価の有機基、 $Y_1$ は2価の有機基、 $R_1$ は水素又は1価の有機基を示し、 $n_1$ は2から500の整数で前記重合体の繰り返し単位数を示す。)



(式(2)中、 $X_2$ は2価の有機基を示し、 $Y_2$ は4価の有機基でこのうち2価は水酸基との結合にあずかっている。 $R_2$ は水素又は1価の有機基を示し、 $n_2$ は2から500の整数で前記重合体の繰り返し単位数を示す。)

[10] [1]に記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、前記塗布し乾燥後の感光性樹脂膜を露光する工程、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像する工程、前記現像によって得られたパターンを加熱処理する工程を含むパターンの製造方法。

[11] [10]に記載の製造方法により得られるパターンを有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記パターンが層間絶縁膜層及び／又は表面保護膜層である電子部品。

[1]から[8]に記載の発明は、(A)酸性官能基及び／又はその誘導置換基を有する重合体と、(B)アミン官能基から誘導される置換基を少なくとも一つ有する化合物と、(C)光反応性化合物と、及び(D)溶媒とを含有してなる感光性樹脂組成物に関し、従来ある耐熱重合体もしくはその前駆体の酸官能基も

しくはその誘導置換基を利用し、現像特性を損なうことなく、耐熱重合体もしくはその前駆体に所要の硬化樹脂性質を持たせるものである。

〔7〕に記載の発明は、〔1〕に記載の発明の効果を奏し、さらに優れた硬化樹脂性質を持たせるものであり、〔8〕に記載の発明は、（A）の重合体における酸性官能基がカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基である感光性樹脂組成物に関する。

〔9〕に記載の発明は、（A）の重合体が、一般式（1）で示されるポリイミド前駆体、又は一般式（2）で示されるポリベンゾオキサゾール前駆体、それらから誘導されるポリイミド又はポリベンゾオキサゾール、又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物であることを特徴とする感光性樹脂組成物に関し、〔1〕に記載の発明の効果を奏し、さらに優れた硬化樹脂性質を持たせる感光性ポリイミド前駆体、又はポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド又はポリベンゾオキサゾール、又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物である樹脂組成物に関する。

〔10〕に記載の発明は、〔1〕に記載の発明の効果を奏する耐熱感光性樹脂組成物を使用したパターンの製造方法に関し、〔11〕に記載の発明は、前記〔10〕に記載の製造法により得られるパターンを表面保護膜層及び／又は層間絶縁膜層として有してなる電子デバイスを有する電子部品に関する。

## 図面の簡単な説明

第1図は、多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、この実施の形態により本発明が限定されるものではない。

本発明は、（A）酸性官能基及び／又はその誘導置換基を有する重合体と、（B）アミン官能基から誘導される置換基を少なくとも一つ有する化合物と、（C



）光反応性化合物と、及び（D）溶媒とを必須成分とする。（B）成分は、（A）成分の前記酸性官能基および／またはその誘導置換基と加熱により反応し、前記重合体（A）をより高分子量化するものと考えられる。

本発明における（A）成分の酸性官能基及び／又はその誘導置換基を有する重合体としては、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから得られるポリイミド前駆体、又は、ジカルボン酸とビスアミノフェノールとから得られるポリベンゾオキサゾール前駆体、又は、これらの共重合体、又は混合物などが挙げられる。これらの重合体は、その分子内にカルボン酸及び芳香族性水酸基などの酸性官能基、及び／又は、それらの誘導置換基を有し、さらに、アミン官能基から誘導される置換基を有することもできる。これらの官能基を利用して、（A）成分の重合体をより高分子量化することができると考えられる。

（A）成分の重合体は、例えば、（B）成分のアミン官能基から誘導される置換基を少なくとも一つ有する化合物が、その重合体に反応することにより、より高分子量化することができる。また、例えば、重合体に結合したアミン官能基から誘導される置換基を少なくとも一つ有する化合物が、さらに、その重合体自身、又は他の（A）成分の重合体と反応することにより、すなわち、重合体分子内、又は重合体分子間の前記化合物による架橋形成により、（A）成分の重合体は、さらに、より高分子量化することができると考えられる。（A）成分の重合体をより高分子量化する形態は、特に限定されない。

例えば、テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1, 1-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1, 1-ビス（2, 3-ジカルボキシフ

エニル) エタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、N- (トリメリット酸二無水物) -2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、N- (トリメリット酸二無水物) -2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、N- (トリメリット酸二無水物) -4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、N- (トリメリット酸二無水物) -2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、N- (トリメリット酸二無水物) -2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、N- (トリメリット酸二無水物) -2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、N- (トリメリット酸二無水物) -2, 4-ジアミノフェノール、N- (トリメリット酸二無水物) -2, 5-ジアミノフェノール、N- (トリメリット酸二無水物) -1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン等があり、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。また前記ジアミンを組み合わせ使用してもよい。

ジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス

(4-アミノフェノキシフェニル) スルホン、ビス (3-アミノフェノキシフェニル) スルホン、ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、3, 3'-ジアミノビフェニル-5, 5'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル -5, 5'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン -5, 5'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン -5, 5'-ジカルボン酸、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、オキシビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) 、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、2, 4-ジアミノフェノール、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) -3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) -3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) 2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) 2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、



N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) 2, 2' -ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) 2, 2' -ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) -オキシビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) -オキシビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) -ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) -ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) -2, 4-ジアミノフェノール、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) -2, 4-ジアミノフェノール、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) -1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) -1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン等があり、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

このようにテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸が得られるが、前記一般式(1)のR<sub>1</sub>のように官能基を導入することで現像時溶解性の制御、及び／又は光反応を利用したパターン加工が可能となる。

この官能基としては、ネガ型感光性を付与する場合には反応性官能基であるビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を含んでいる方が、良好な現像後パターン形状を得る上で好ましい。

前記反応性官能基の一例として炭素炭素不飽和二重結合を有する官能基を挙げることができる。炭素炭素不飽和二重結合を有する官能基の例としては、アリルアルコール、2-メチル-2-プロペン-1-オール、クロチルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、2-

メチルー3-ブテン-2-オール、2-ペンテン-1-オール、4-ペンテン-1-  
オール、3-ペンテン-2-オール、4-ペンテン-2-オール、1-ペンテン-3-  
オール、4-メチルー3-ペンテン-1-オール、3-メチルー1-ペンテン-3-  
オール、2-ヘキセン-1-オール、3-ヘキセン-1-オール、4-ヘキセン-1-  
5 オール、5-ヘキセン-1-オール、1-ヘキセン-3-オール、1-ヘプタン-3-  
オール、6-メチルー5-ヘプタン-2-オール、1-オクタン-3-オール、シトロ  
ネロール、3-ノネン-1-オール、5-デカン-1-オール、9-デカン-1-オ  
ール、7-デカン-1-オール、1, 4-ペンタジエン-3-オール、2, 4-ヘキサ  
10 ジエン-1-オール、1, 5-ヘキサジエン-3-オール、1, 6-ヘプタジエン-  
4-オール、2, 4-ジメチルー2, 6-ヘプタジエン-1-オール、ネロール、ゲ  
ラニオール、リナロール、2-シクロヘキセン-1-オール、3-シクロヘキセン  
-1-メタノール、イソプレゴール、5-ノルボルネン-2-オール、5-ノルボ  
ルネン-2-メタノール、エチレングリコールビニルエーテル、1, 4-ブタン  
15 ジオールビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールビニルエーテル、ジエチレ  
ングリコールビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロ  
キシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロ  
キシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロ  
20 キシブチルメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレ  
ート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、カプロラクトン2-（メタクリ  
ロイロキシ）エチルエステル、ジカプロラクトン2-（メタクリロイロキシ）エ  
チルエステル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒ  
ドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレートが挙げられる。また、必ずし  
もここに挙げられたものに限定されない。また、これらの官能基は部分的に導入  
25 することでアルカリ可溶性を付与することもできる。また、重合体の末端が酸性  
官能基を有する場合には、これら官能基を導入することも可能である。

また、ポジ型感光性を付与する場合には溶解性を制御する目的や脱離反応を利用する目的で置換基を導入することも可能である。このような置換基としては、

例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロプロペニル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキセニル、ノルボルニル、ノルボルネニル、アダマンチル、ベンジル、p-ニトロベンジル、トリフルオロメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシメチル、エトキシメチル、メトキシエトキシメチル、ベンゾキシメチル、エトキシテトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、2-トリメチルシリルエトキシメチル、トリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、3-オキシシクロヘキシル、9-フルオレニルメチル、メチルチオメチルなどを挙げるができる。また、必ずしもここに挙げられたものに限定  
5  
10  
されない。これら官能基を部分的に導入することでアルカリ可溶性を制御することもできる。また、重合体の末端が酸性官能基を有する場合には、これら官能基を導入することも可能である。

ジカルボン酸としては、例えば、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、3-フルオロフタル酸、2-フルオロフタル酸、2, 4, 5, 6-  
15  
テトラフルオロイソフタル酸、3, 4, 5, 6-テトラフルオロフタル酸、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニル-1, 1'-ジカルボン酸、パーフルオロスベリン酸、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-オキシジフェニル-1, 1'-ジカルボン酸等があり、これらは単独で又は2種以上を組  
20  
み合わせて使用される。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

ビスアミノフェノールとしては、例えば、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、オキシビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4'-ジアミノフェノール、1, 4'-ジアミノ-2, 5'-ジヒドロ  
25

キシベンゼン、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) - 3, 3' - ジヒドロキシビフェニル、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) - 3, 3' - ジヒドロキシビフェニル、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) 2, 2' - ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、

5 N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) 2, 2' - ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) 2, 2' - ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) 2, 2' - ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、N, N' - (4-アミノフェニルカル

10 ボニル) - オキシビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) - オキシビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) - ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) - ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、N, N' - (4

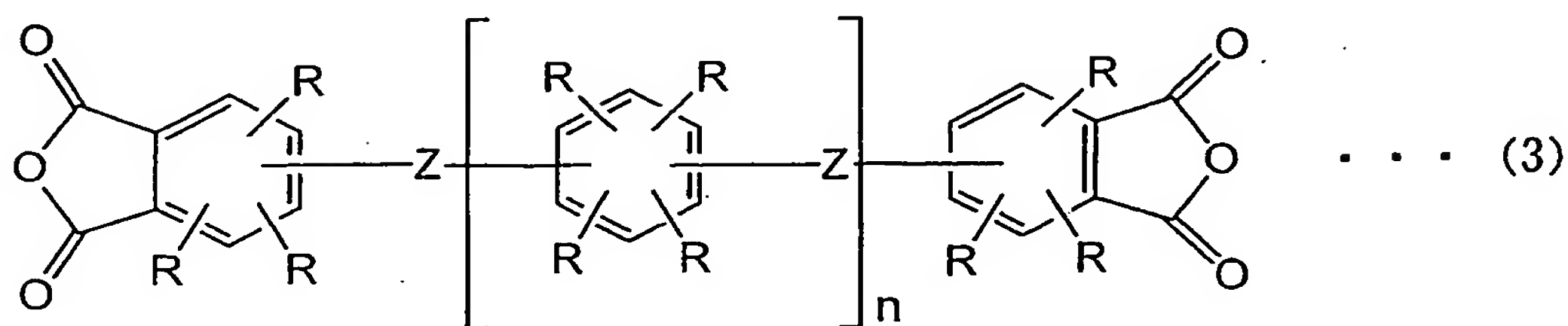
15 -アミノフェニルカルボニル) - 2, 4-ジアミノフェノール、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) - 2, 4-ジアミノフェノール、N, N' - (4-アミノフェニルカルボニル) - 1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン、N, N' - (3-アミノフェニルカルボニル) - 1, 4-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシベンゼン等があり、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ

20 て使用される。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。また前記ジアミンを組み合わせ使用してもよい。

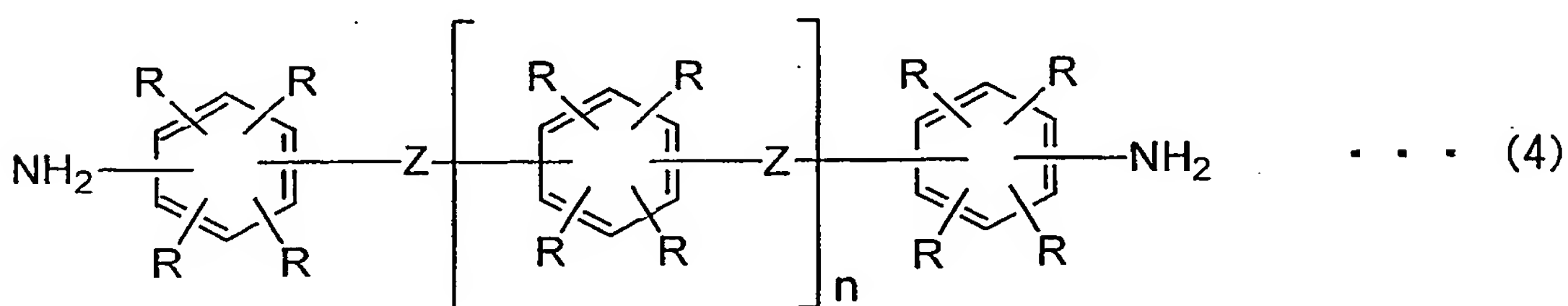
ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の場合と同様に、ポリベンゾオキサゾール前駆体においては、前記一般式 (2) の  $R_2$  に、前記一般式 (1) の  $R_1$  と同種の官能基を導入することで現像時溶解性の制御、及び／又は光反応を利用したパ

25 ターン加工が可能となる。また、これら官能基を部分的に導入することでアルカリ可溶性を制御することもできる。さらに、重合体の末端が酸性官能基を有する場合には、これら官能基を導入することも可能である。

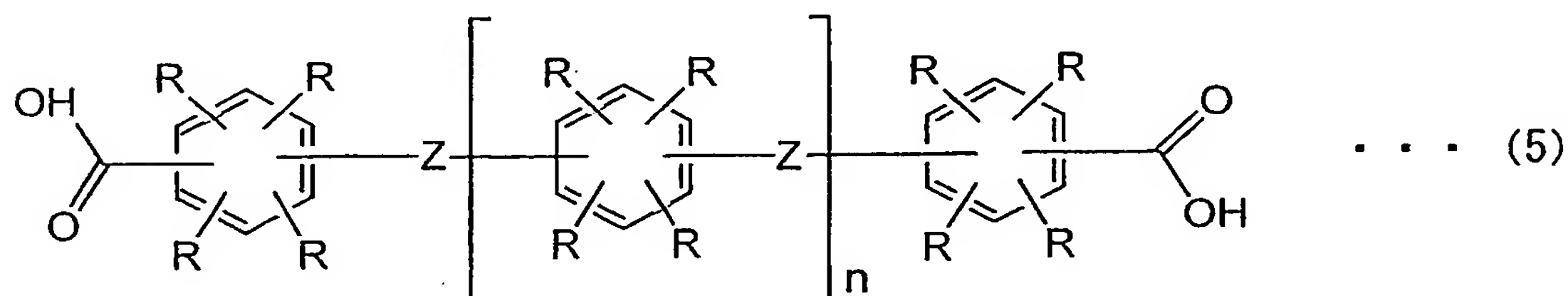
より一般には、テトラカルボン酸二無水物は下記の一般式（３）で表される。



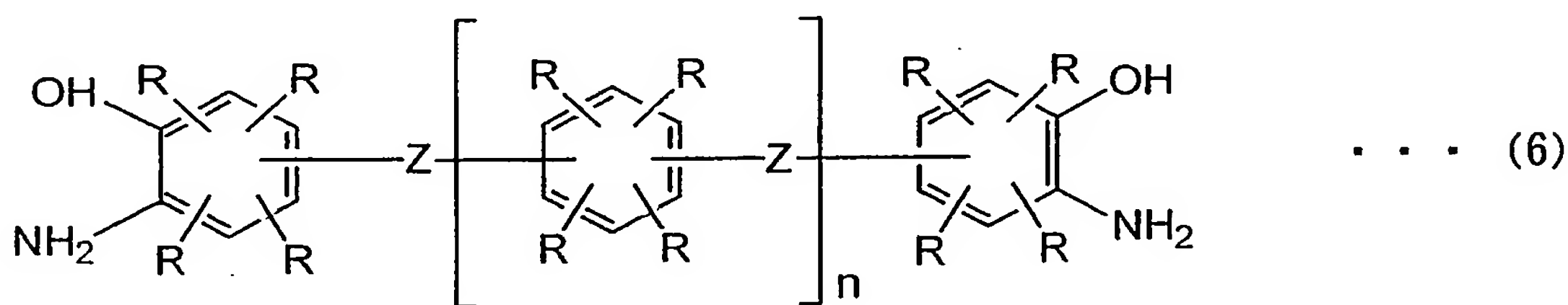
より一般には、ジアミンは下記の一般式（４）で表される。



より一般には、ジカルボン酸は下記の一般式（５）で表される。

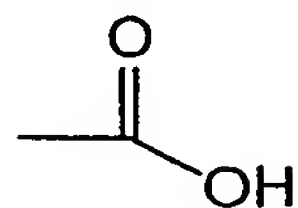
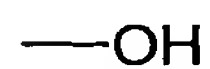
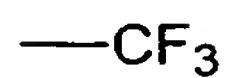


より一般には、ビスアミノフェノールは下記の一般式（6）で表される。

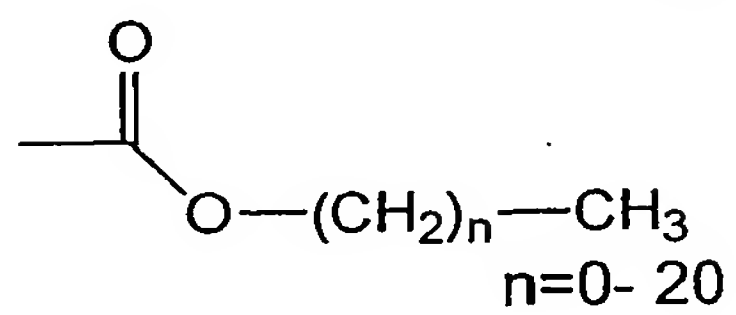
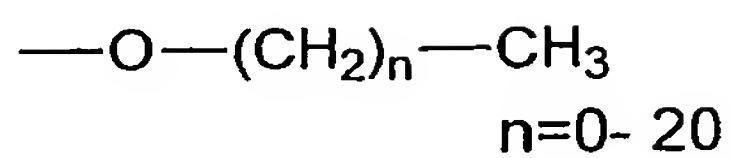


また前記一般式(3)ないし(6)において、 $n$ は0または自然数であり、 $R$ 、 $Z$ の記号は共通して1価及び2価の有機基であり、それぞれ下記の式で表される。

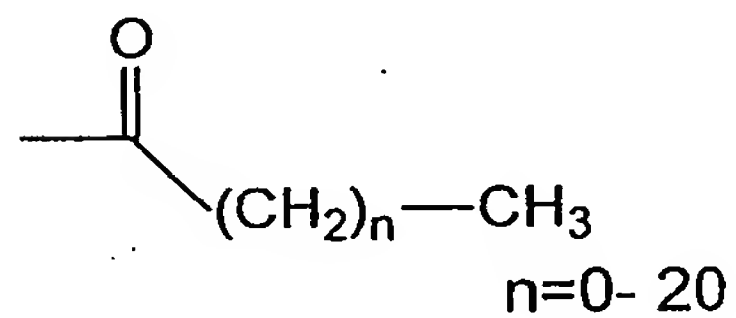




5

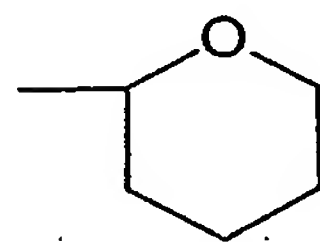
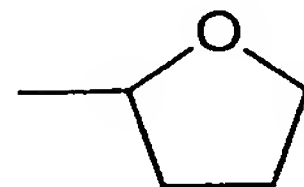
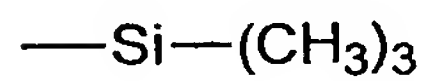
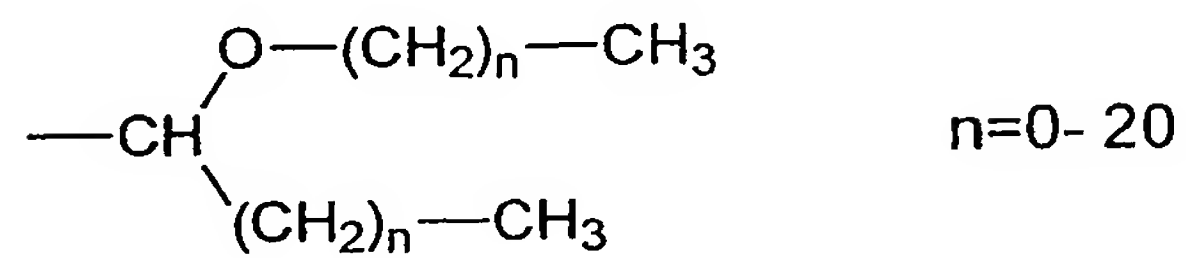
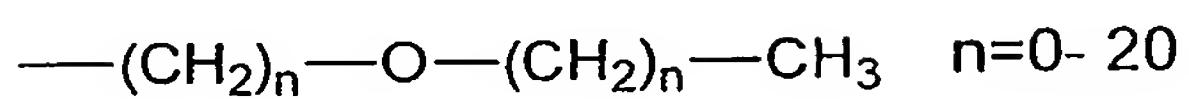
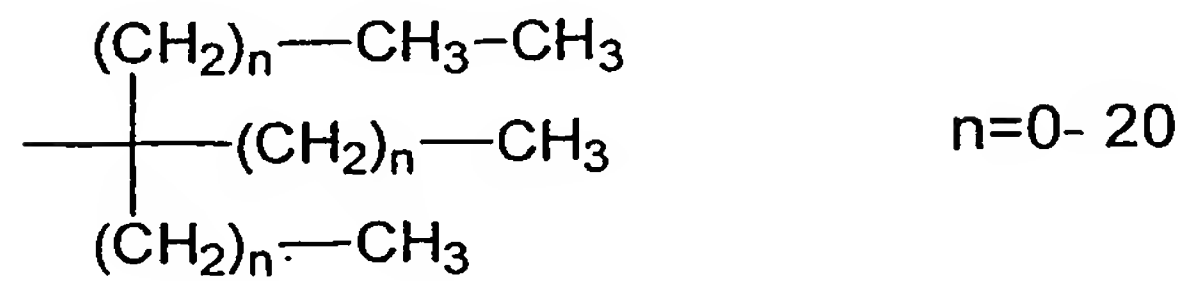
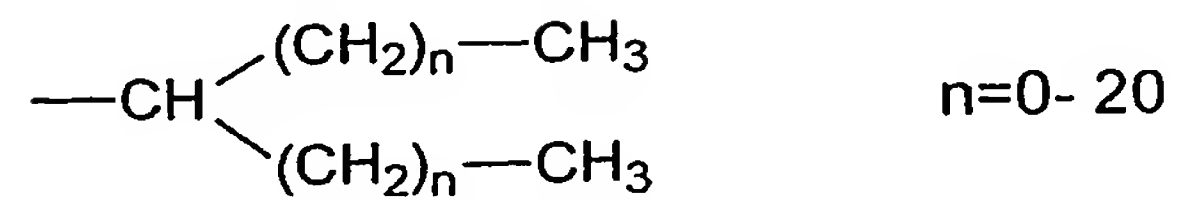


10

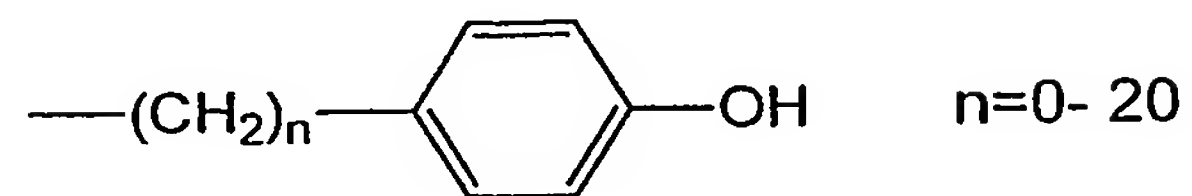


15

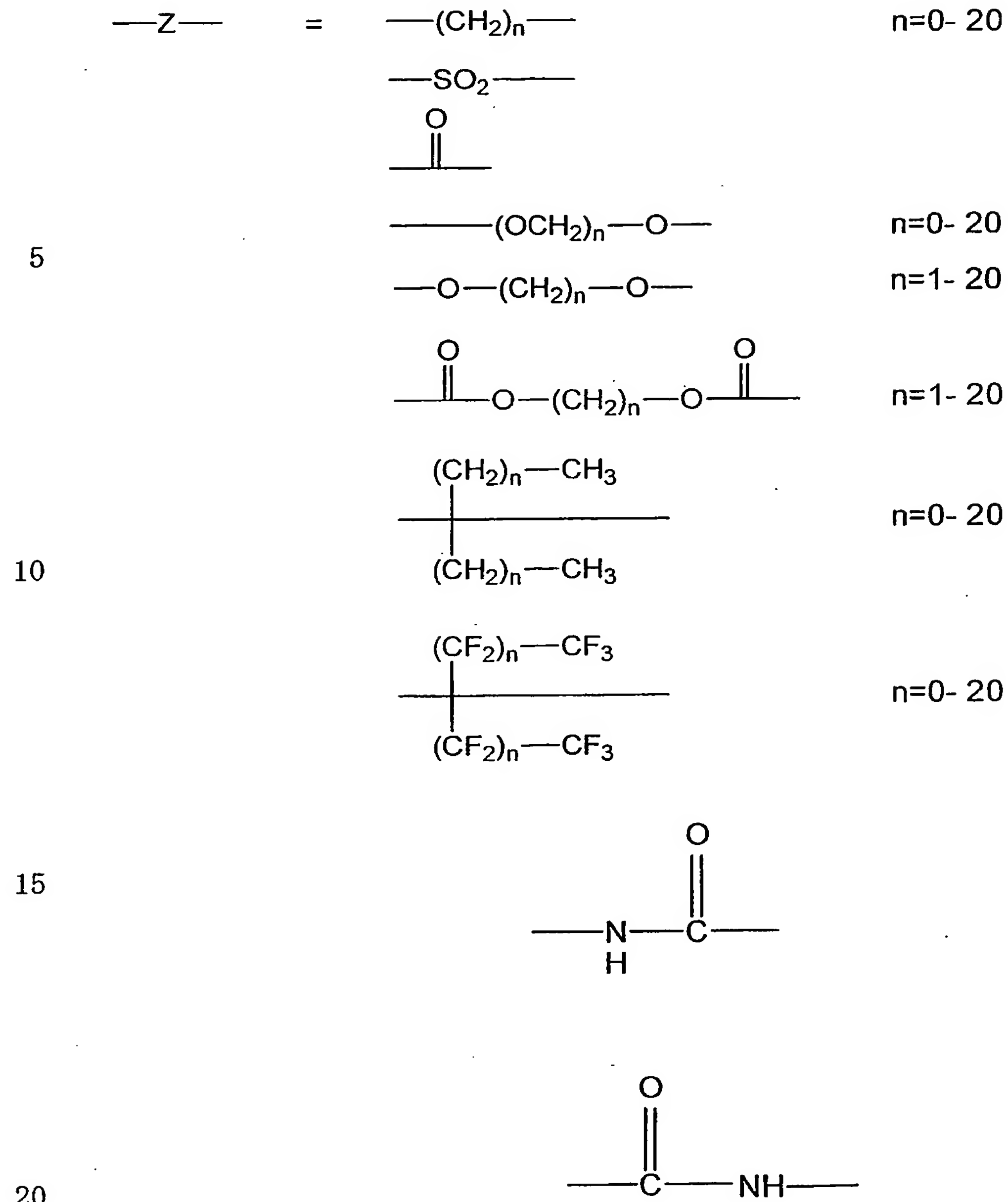
14



20



25



また、前記 (A) は、その末端部に少なくとも一つのアミン官能基から誘導される置換基及び／又は少なくとも一つの酸性官能基及び／又はその誘導置換基を有する重合体であると、さらにより優れた硬化樹脂性質を得る点で好ましい。アミン官能基が一級アミンである場合には副反応により感光性樹脂組成物の安定性が劣化するため、アミン官能基上の二つ水素原子のうち少なくとも一つは他原子もしくは他官能基に置換されている方が、感光性樹脂組成物としての十分な安定性を得る上で好ましい。

アミン官能基から誘導される窒素上置換基としては、カルボニル、カーバメイト、アミド、スルホニル、スルフェニル、ホスフィニル、アルキルシリルなどを挙げることができる。このうちカルボニル、カーバメイト、スルホニルが、より優れた硬化樹脂性質を得る点で好ましい。

- 5 これら置換基は水素又は下記的一般式(7)ないし(9)で表される。



10



式(7)ないし(9)中、 $\text{R}_3$ は1価の有機基であり、炭素原子数は1~20のものが好ましい。 $\text{X}_3$ は酸素、硫黄もしくは窒素原子。 $\text{X}_3$ が酸素原子もしくは硫黄原子の場合は、 $n=1$ 、窒素原子の場合は、 $n=2$ を示す。

15

前記 $\text{R}_3$ としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、シクロプロペニル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキセニル、ノルボルニル、ノルボルネニル、アダマンチル、ベンジル、 $p$ -ニトロベンジル、トリフルオロメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシメチル、エトキシメチル、メトキシエトキシメチル、ベンゾキシメチル、エトキシテトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル、2-トリメチルシリルエトキシメチル、トリメチルシリル、 $t$ -ブチルジメチルシリル、3-オキソシクロヘキシル、9-フルオレニルメチル、メチルチオメチル、フェニル、トルイル、キシリル、9, 10-ジヒドロアンスラニル、トリメチルフェニル、ペンタメチルフェニル、ビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニル、ジメチルビフェニル、ナフタレニル、メチルナフタレニル、フルオレニル、フルオロフェニル、フルオロビフェニル、イソ

20

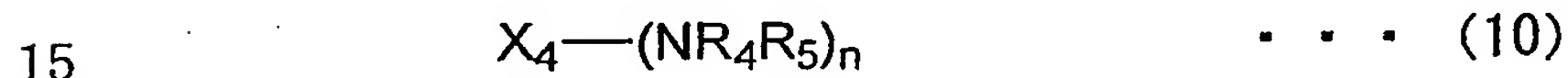
25

プロピリデンビフェニル、テトラフルオロイソプロピリデンビフェニル、ベンジ  
ルフェニルエーテル、フェニルエーテル、フェノキシトルエイル、メトキシビフ  
ェニル、ジメトキシビフェニル、メトキシナフタレニル、ジメトキシナフタレニ  
ル、ニトロフェニルなどが挙げられる。また、必ずしもここに挙げられたものに  
5 限定されない。

前記酸性官能基及び／又はその誘導置換基としては、前記一般式（１）の  $R_1$ 、 $R_2$  に示されるものが用いられる。

本発明における前記化合物（Ｂ）としては、基本的にアミン官能基から誘導さ  
れる置換基を少なくとも一つ有する化合物が好ましい。アミン官能基が一級アミ  
ンである場合には副反応により感光性樹脂組成物の安定性が劣化するため、アミ  
ン官能基上の二つ水素原子のうち少なくとも一つは他原子もしくは他官能基に置  
換されている必要がある。

より一般には、下記の一般式（１０）で表される。



式（１０）中、 $X_4$  は  $n$  価の有機基、 $R_4$ 、 $R_5$  は水素又は 1 価の有機基である。 $n$  は、2～6 の整数を示す。

$X_4$  としては、脂肪族ではアルキル鎖、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、  
20 シクロオクチル環、その他ビシクロ環等を挙げることができ、それらは酸素、硫  
黄などからなるヘテロ原子を含んでいてもよい。

また、芳香族ではベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。これらのうち、  
耐熱性の点から芳香族である方が好ましい。例えばベンゼン、トルエン、クメン、  
ジフェニルメタン、キシレン、9, 10-ジヒドロアンスラセン、メシチレン、  
25 ヘキサメチルベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、トリフェニルベンゼン、ク  
ォーターフェニル、ジメチルビフェニル、アズレン、ナフタレン、メチルナフタ  
レン、アンスラセン、フルオレン、フルオロベンゼン、フルオロビフェニル、ア

ニソール、ベンジルフェニルエーテル、フェニルエーテル、フェノキシトルエン、トリルエーテル、メトキシビフェニル、ジメトキシビフェニル、メトキシナフタレン、ジメトキシナフタレン、ニトロベンゼン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンズアニリド、フェニルスルホン、フラン、チオフェンなどが挙げられる。

5 また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

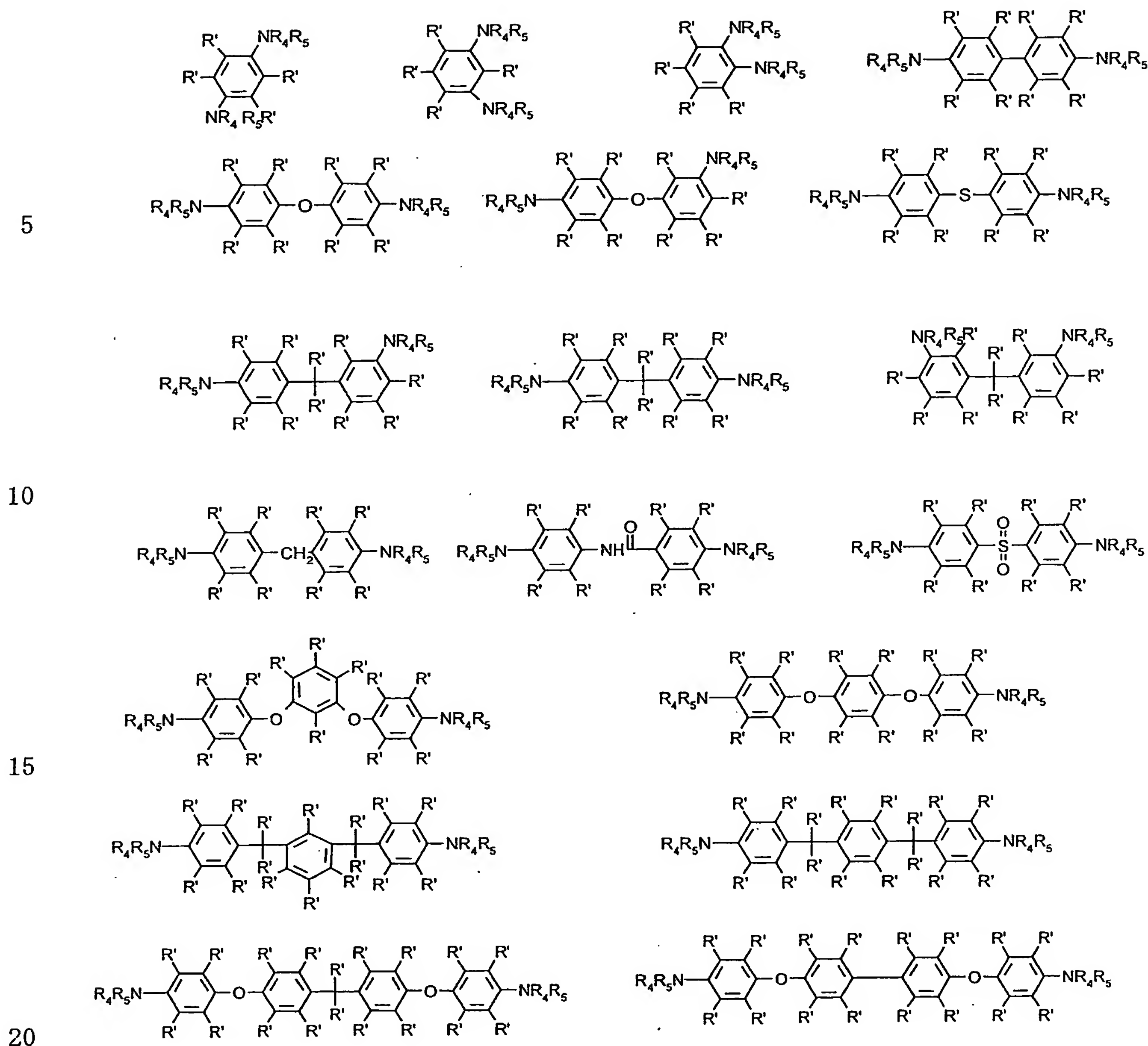
一般式(10)中の $R_4$ 、 $R_5$ はより一般には、水素又は下記の一般式(11)で表される。 $R_4$ 、 $R_5$ としてはカルボニル、カーバメイト、アミド、スルホニル、スルフェニル、ホスフィニル、アルキルシリルなどが挙げられる。このうちカルボニル、カーバメイト、スルホニルがより優れた硬化樹脂性質を得る点で好ましい。  
10 い。これら置換基は水素又は前記一般式(7)ないし(9)で表されるものが用いられる。



15 式(11)中、 $\text{X}_4$ は $(m+n+1)$ 価の有機基、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は水素又は1価の有機基である。 $n$ は1-6、1、 $m$ は1-4。 $R_6$ 、 $R_7$ は1価の有機基であり、前記の $R_1$ 、 $R_2$ と同様の官能基を導入することができる。

前記一般式(10)としてより好ましい化合物の構造を以下に示す。

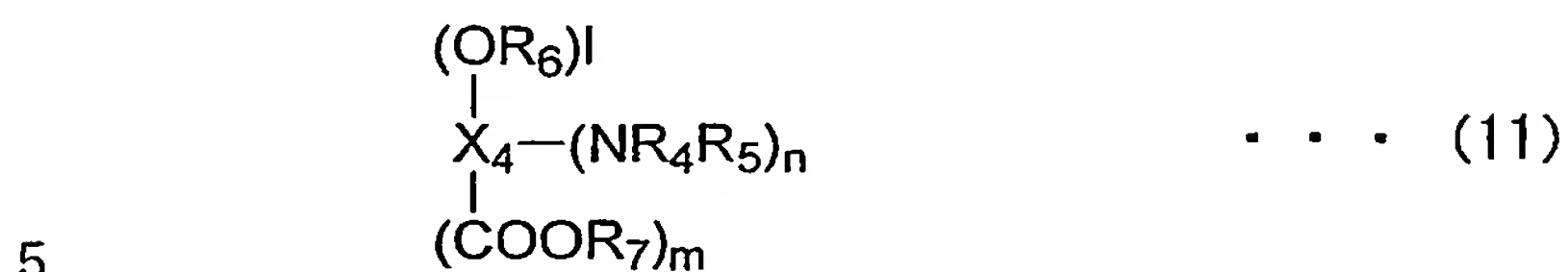




上記式中、 $R'$  は水素または1価の有機基であり、 $R'$  としては前記一般式(7)～(9)における $R_3$ や、エーテル基、エステル基、またフッ素などのハロゲン類が挙げられる。

25 また前記一般式(10)で表される化合物は、アミン官能基から誘導される置換基を少なくとも一つ有し、さらに少なくとも一つの酸性官能基及び/又はその誘導置換基を有する化合物であってもよい。その酸性官能基はカルボン酸及び/

もしくはフェノール性水酸基である方がより好ましい。すなわち、前述した下記一般式（11）で表される。



式（11）中、 $\text{X}_4$ は $(m+n+1)$ 価の有機基、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は水素又は1価の有機基である。 $n$ は1-6、 $l$ は1、 $m$ は1-4。 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は1価の有機基であり、前記の $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ と同様の官能基を導入することができる。

前記 $\text{X}_4$ としては脂肪族ではアルキル鎖、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロオクチル環、その他ビシクロ環等があり、それらは酸素、硫黄などからなるヘテロ原子を含んでいてもよい。

また、芳香族ではベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。これらのうち、耐熱性の点から芳香族である方が好ましい。

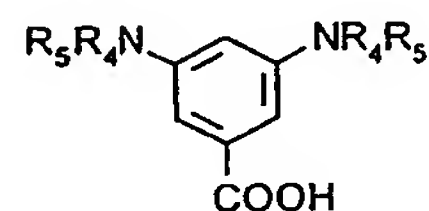
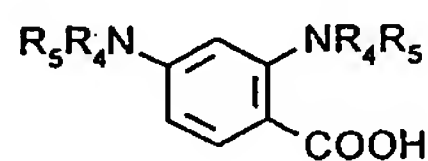
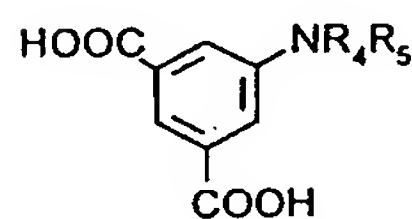
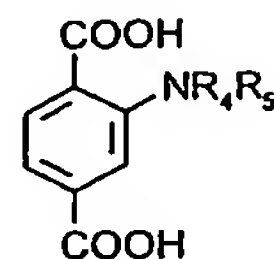
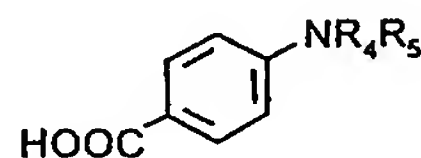
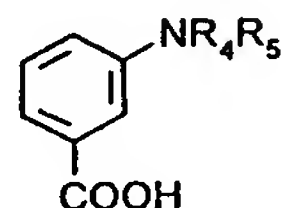
例えばベンゼン、トルエン、クメン、ジフェニルメタン、キシレン、9,10-ジヒドロアン트라セン、メシチレン、ヘキサメチルベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、トリフェニルベンゼン、クォーターフェニル、ジメチルビフェニル、アズレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アンストラセン、フルオレン、フルオロベンゼン、フルオロビフェニル、アニソール、ベンジルフェニルエーテル、フェニルエーテル、フェノキシトルエン、トリルエーテル、メトキシビフェニル、ジメトキシビフェニル、メトキシナフタレン、ジメトキシナフタレン、ニトロベンゼン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンズアニリド、フェニルスルホン、フラン、チオフェンなどがある。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

前記一般式（11）中の $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ はより一般には、水素または前記一般式（7）～（9）で表される。 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ としてはカルボニル、カーバメイト、アミド、スルホニル、スルフェニル、ホスフィニル、アルキルシリルなどがある。このうちカルボニル、カーバメイト、スルホニルがより優れた硬化樹脂性質を得る点で

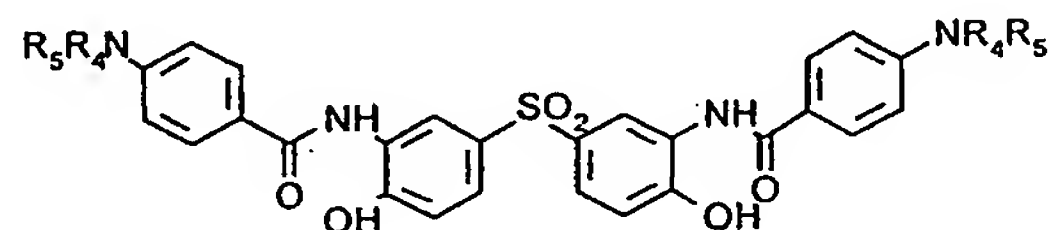
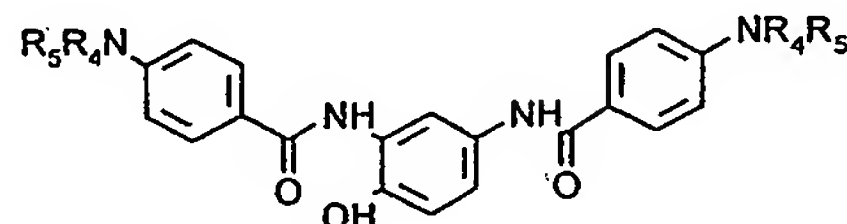
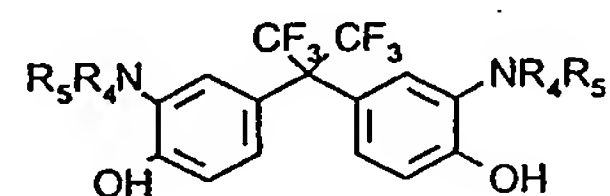
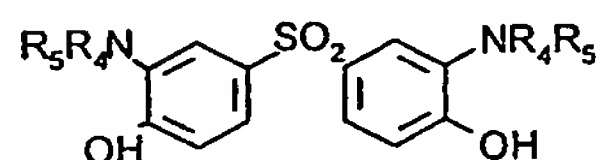
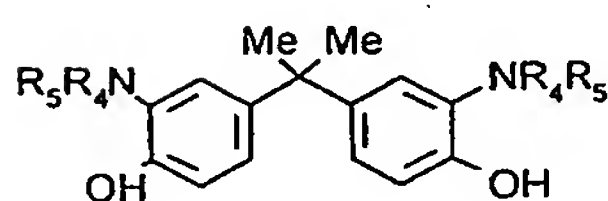
好ましい。これら置換基は水素または前記一般式（7）～（9）で表されるものが用いられる。

前記一般式（11）としてより好ましい化合物の構造を以下に示す。

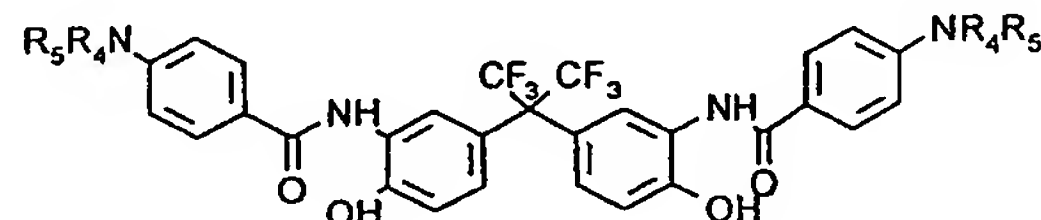
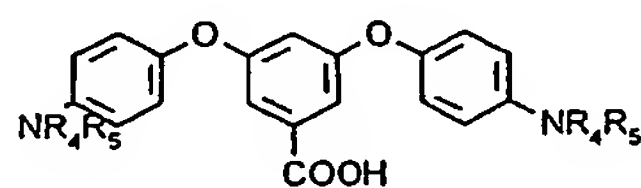
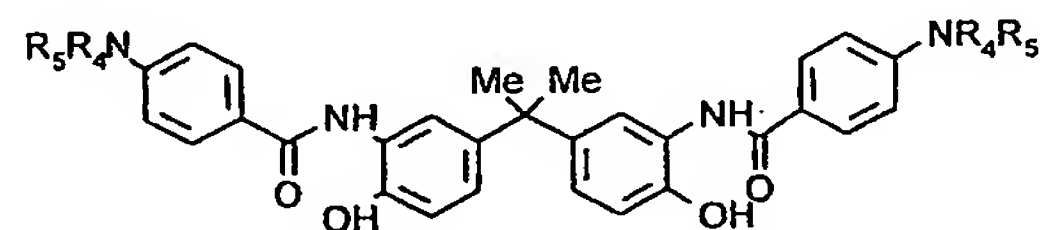
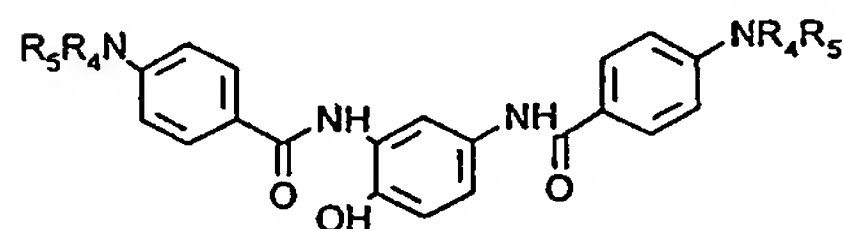
5



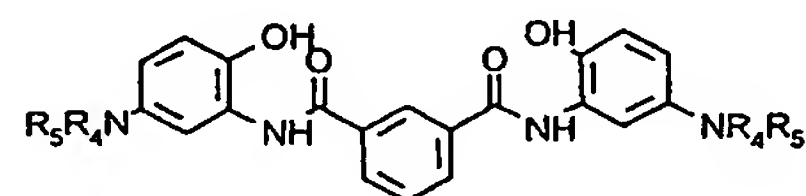
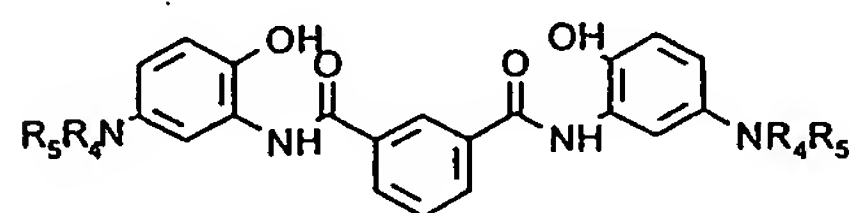
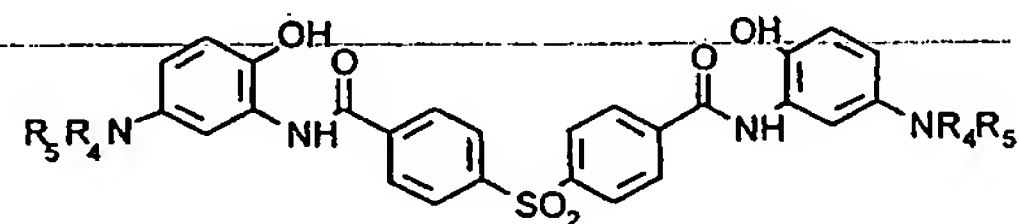
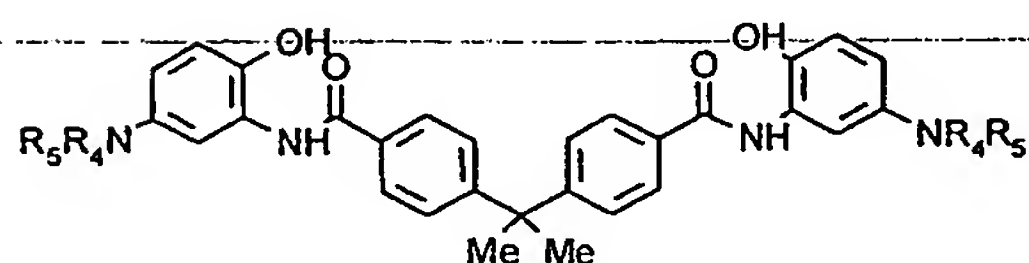
10



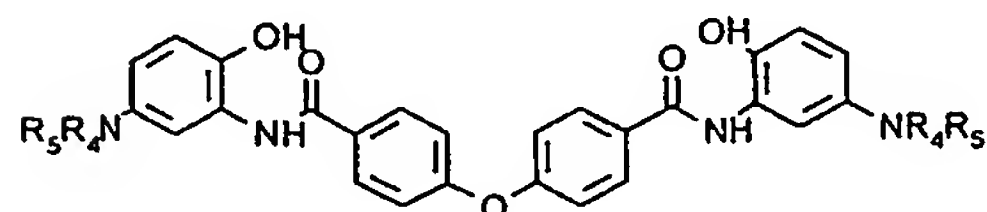
15



20



25



芳香環上の水素は前記一般式 (7) ~ (9) における  $R_3$  のような 1 価の有機基、フッ素などのハロゲン類により置換されていてもよい。

前記化合物 (B) は、加熱硬化過程にて (A) の重合体の分子量を高くし得る鎖延長剤として作用すると考えられる。このため、(A) の重合体成分 100 重量部に対して、0.05 ~ 50 重量部、より好ましくは 0.2 ~ 20 重量部の範囲で配合すると良い。

本発明に使用される光反応性化合物 (C) は、感光剤であり、ネガ型の感光剤としては光重合反応性を示し、光の照射部の可溶性を減少させる機能を有するものである。

10 前記感光剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4, 4, -ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4, -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類や 3, 5-ビス (ジエチルアミノベンジリデン) -N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス (ジエチルアミノベンジリデン) -N-エチル-4-ピペリドン等のベンジリ  
15 デン類、7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリン、4, 6-ジメチル-3-エチルアミノクマリン、3, 3, -カルボニルビス (7-ジエチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-3- (1-メチルメチルベンゾイミダゾリル) クマリン、3- (2-ベンゾチアゾリル) -7-ジエチルアミノクマリン等のクマリン類、2-t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1, 2-ベン  
20 ズアントラキノン等のアントラキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサント  
25 トン類、エチレングリコールジ (3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等のメルカプト類、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N- (p-クロロフェニル) グリシン、N- (4-

シアノフェニル) グリシン等のグリシン類、1-フェニル-1, 2-ブタンジオ  
ン-2-(o-メトキシカルボニル) オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパ  
ンジオン-2-(o-メトキシカルボニル) オキシム、1-フェニル-1, 2-  
プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル) オキシム、1-フェニル-1,  
5 2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル) オキシム等のオキシム類、2, 2  
'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミ  
ダゾール等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用さ  
れる。また、必ずしもここに挙げられたものに限定されない。

これらの感光剤は、単独で又は二種類以上を組み合わせ使用される。感光剤  
10 の使用量は(A)の重合体成分100重量部に対して、通常1種類につき、0.  
01~15重量%、組み合わせる場合は合計で0.1~40重量%とされる。よ  
り好ましくは1~20重量部の範囲で配合すると良い。

またポジ型の感光剤は、酸を発生させ、光の照射部のアルカリ水溶液への可溶  
性を増大させる機能を有するものである。その種類としては、o-キノンジアジ  
15 ド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリール  
スルホニウム塩などが挙げられ、ここに挙げられた化合物に限らず、光により酸  
を発生する化合物であれば使用できる。

前記o-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロ  
ロリド類と、ヒドロキシ化合物、アミノ化合物などとを脱塩酸剤の存在下で縮合  
20 反応させることで得られる。前記o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とし  
ては、例えば、ベンゾキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナ  
フトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノン-1,  
2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が挙げられる。また、必ずしもここに  
挙げられたものに限定されない。

25 前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピ  
ロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,  
2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4-ト



リヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェ  
 ノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2  
 ', 3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-  
 ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル  
 5 )メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b, 5,  
 9b, 10-テトラヒドロ-1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシ-5, 10-ジ  
 メチルインデノ[2, 1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メ  
 タン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。また、必ず  
 しもここに挙げられたものに限定されない。

10 また、前記アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリー  
 ルスルホニウム塩などとしては、例えば、ベンゼンジアゾニウム-p-トルエン  
 スルホネート、ジフェニルヨードニウム9, 10-ジメトキシアントラセン-2  
 -スルホナート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロ  
 15 メタンスルホネート、N-ナフタルイミドトリフルオロメタンスルホナート、p  
 -ニトロベンジルー9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホナート、4  
 -メトキシ- $\alpha$ -[[[(4-メチルフェニル)スルホニル]オキシ]イミノ]  
 ベンゼンアセトニトリル、2-(2'-フリルエテニル)-4, 6-ビス(トリ  
 クロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。また、必ずしもこ  
 こに挙げられたものに限定されない。

20 これらの感光剤は、単独で又は二種類以上を組み合わせて使用される。感光剤  
 の使用量は(A)の重合体成分100重量部に対して、通常1種類につき、0.  
 1~40重量%、組み合わせる場合は合計で0.1~40重量%とされる。より  
 好ましくは1~20重量部の範囲で配合すると良い。

本発明における溶媒(D)としては、ガンマブチロラクトン、N-メチルー2  
 25 -ピロリドン、N-アセチルー2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、  
 N, N-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、ジメチルイ  
 ミダゾリジノン、N-アセチルー $\epsilon$ -カプロラクタム等の極性溶媒が好ましく、

その他、この極性溶媒以外に、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えば、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。これらの有機溶媒は、単独で又は二種類以上を組み合わせ使用される。ただし、本報の感光性樹脂組成物を溶解するものであれば特にその種類を限定するものではない。

本発明の感光性樹脂組成物には、上記必須成分以外に、シリコン基板に対する接着性増強剤としてシランカップリング剤や式(1)中の $R_2$ にジアミノシロキサンをベース重合体に変性して使用することができる。また、目的に応じて付加重合性化合物、溶解阻害剤、溶解促進剤、安定剤などを配合してもよい。

ネガ型の付加重合性化合物は、反応性不飽和官能基を含有し、その官能基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の不飽和二重結合官能基、またプロパルギル等の不飽和三重結合官能基が挙げられ、これらの中でも共役型のビニル基やアクリロイル基、メタクリロイル基が反応性の面から好ましい。また、その官能基の含有数としては、安定性の点から1~4であることが好ましく、それぞれは同一の基でなくとも構わない。

前記付加重合性化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1, 2-ジヒドロナフタレン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-ビニルナフタレン、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、

5 シクロヘキシルメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、

15 N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

前記付加重合性化合物の使用量は、(A)成分の量に対して、5~100重量%とすることが好ましく、相溶性の点から5~40重量%とすることがより好ましい。この使用量が、5重量%未満であると、現像時に露光部が溶出するため現像後の膜が残らなくなる傾向があり、100重量%を超えた場合も同様に現像後の膜が残らなくなる傾向があり、また膜形成時に膜が白化することがある。

20

また、保存時の安定性を高めるために、ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤を含有することができる。前記ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ジフェニル-p-ベンゾキノン、ベンゾキノン、ヒドロキノン、ピロガロール、フェノチアジン、レソルシノール、オルトジニトロベンゼン、パラジニトロベンゼン、メタジニトロベンゼン、

25

フェナントラキノン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、クペロン、フェノチアジン、2,5-トルキノン、タンニン酸、パラベンジルアミノフェノール、ニトロソアミン類等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて使用される。ラジカル重合禁止剤又はラジカル重合抑制剤を用いる場合、その使用量は、通常(A)成分の量に対して、0.01~30重量%とされる。

本発明の感光性樹脂組成物は、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウエーハ、金属基板、セラミック基板等の基材上に塗布され、溶剤を適度に加熱乾燥することにより粘着性のない塗膜とすることができる。この塗膜上に、所望のパターンが描かれたマスクを通して活性光線又は化学線を照射する。照射する活性光線又は化学線としては、超高圧水銀灯を用いるコンタクト/プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機、i線ステッパ、g線ステッパ、その他の紫外線、可視光源や、X線、電子線を用いることができる。この後、必要に応じて露光後加熱(PEB; post exposure bake)処理を行い、現像を行う。ネガ型感光性樹脂組成物である場合には照射後、未照射部を現像液で溶解除去することにより所望のネガパターンを得る。ポジ型感光性樹脂組成物である場合には照射後、照射部を現像液で溶解除去することにより所望のポジパターンを得る。

前記現像液としては、有機溶媒、アルカリ水溶液が用いられる。有機溶媒現像液としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン、水、あるいはアルコール類、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリ

コールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が、単独で又は二種類以上を組み合わせて使用される。

- 5 前記アルカリ水溶液としては、苛性カリ、苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、コリン等の水酸化四級アンモニウム、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液が用いられる。現像後は必要に応じて水又は貧溶媒でリンスが行われる。例えばリンス液としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブ、水等が用いられる。これにより得られたパターンを加熱することにより、感光剤と溶媒を除去した安定な高耐熱性ポリイミドパターンを得る。
- 10

- この時の加熱温度は、150～500℃とすることが好ましく、200～400℃とすることがより好ましい。この加熱温度が、150℃未満であると、膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、500℃を超えると、膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。
- 15

また、この時の加熱時間は、0.05～10時間とすることが好ましい。この加熱時間が、0.05時間未満であると、膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向があり、10時間を超えると、膜の機械特性及び熱特性が低下する傾向がある。

- 20 本発明の感光性樹脂組成物は、半導体装置や多層配線板などの電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜層や層間絶縁膜層、多層配線板の層間絶縁膜層などの形成に使用することができる。本発明の半導体装置は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜層や層間絶縁膜層を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

- 25 本発明の電子部品の一例である半導体装置製造工程の一例を以下に説明する。

図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図1において、回路素子を有するSi基板などの半導体基板1は、回路素子の所定部分を除いてシリコ



ン酸化膜などの保護膜 2 などで被覆され、露出した回路素子上に第一導体層 3 が形成されている。前記半導体基板上にスピコート法などで層間絶縁膜層 4 が形成される（工程（a））。

次に塩化ゴム系、フェノールノボラック系等の感光性樹脂層 5 が前記層間絶縁膜層 4 上にスピコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜層 4 が露出する様に窓 6 A が設けられている（工程（b））。

前記窓 6 A から露出した層間絶縁膜層 4 は、酸素、四フッ化炭素などのガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓 6 B があけられている。ついで窓 6 B から露出した第一導体層 3 を腐食することなく、感光性樹脂層 5 のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光性樹脂層 5 が完全に除去される（工程（c））。

さらに公知の写真食刻技術を用いて、第二導体層 7 を形成させ、第一導体層 3 との電氣的接続が完全に行われる（工程（d））。3 層以上の多層配線構造を形成する場合には、前記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

次に表面保護膜層 8 が形成される。この図 1 の例では、この表面保護膜層 8 を前記感光性樹脂組成物をスピコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓 6 C を形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、加熱して樹脂膜とする。この樹脂膜は、導体層を外部からの応力、 $\alpha$  線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、前記例において、層間絶縁膜層 4 を本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

### 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。

#### 〔合成例 1〕

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の 100 ml の乾燥 N-メチルピロリドンと 21.18 g (0.072 mol) の 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の攪拌溶液に 2.34 g (0.018 m

○ 1) の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートを加え、70℃で1時間そして室温下で一夜撹拌した。この反応溶液に、撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の80mlの乾燥N-メチルピロリドン中の6.49g (0.06mol) のメタフェニレンジアミン及び0.25g (0.001mol) の1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサンを1時間にわたり滴下添加し、室温で一夜撹拌した。その後100mlの乾燥N-メチルピロリドン中の29.92g (0.145mol) のN, N-ジシクロヘキシルカルボジイミドの溶液を1時間にわたり得られた反応溶液に撹拌しながら滴下添加した。この反応溶液に対し45.5g (0.35mol) の2-ヒドロキシエチルメタクリレートを加え、50℃で5時間、そして室温で一夜撹拌した。この反応混合物を50mlのアセトンで希釈し、吸引ろ過により不要物を除いたろ過液を2.01のイオン交換水にて激しく撹拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水ついでメタノールにて洗浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥してポリマーP-1を得た。

#### [合成例2]

撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の80mlの乾燥N-メチルピロリドン、14.4g (0.072mol) の4, 4'-オキシジアニリン及び0.63g (0.008mol) のピリジンの溶液を0℃に冷却した。これに1.12g (0.008mol) のベンゾイルクロリドを滴下し、滴下後室温下で30分間撹拌して反応溶液A-1を得た。次いで別の撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中に、100mlの乾燥N-メチルピロリドンと21.18g (0.072mol) の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を添加し、撹拌しながら先ほど得られた反応溶液A-1を30分間かけて滴下した後、50℃で5時間、そして室温で一夜撹拌した。この反応溶液を0℃に冷却し、10.4g (0.11mol) の塩化メチルエチルエーテル、続けて11.1g (0.11mol) のトリエチルアミンを30分間か

けて滴下添加した後、室温で30分間撹拌した。この反応混合物を2.0lのイオン交換水にて激しく撹拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥してポリマーP-2を得た。

#### 5 [合成例3]

撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100mlの乾燥N-メチルピロリドンと14.8g (0.2mol)のn-ブタノールを入れ、31.0g (0.1mol)のビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物を加え、70℃で24時間撹拌し、エステル物を得た。この溶液を0℃に冷却し、23.8g (0.2mol)の塩化チオニルを滴下し、滴下後30分間撹拌して、反応溶液A-2を得た。次いで、撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた別の密閉反応容器中に、100mlの乾燥N-メチルピロリドンと33.0g (0.09mol)の2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン及び15.82g (0.2mol)のピリジンを添加し、撹拌溶解した。この溶液を0℃に冷却し、先ほど得られた反応溶液A-2を30分間かけて滴下した後、室温で30分間撹拌した。この反応混合物を2.0lのイオン交換水にて激しく撹拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥してポリマーP-3を得た。

#### [合成例4]

撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100mlの乾燥N-メチルピロリドンと25.8g (0.1mol)の4,4'-オキシビス(カルボキシフェニル)の溶液を0℃に冷却し、23.8g (0.2mol)の塩化チオニルを滴下し、滴下後30分間撹拌して、反応溶液A-3を得た。次いで、撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた別の密閉反応容器中の100mlの乾燥N-メチルピロリドンと36.6g (0.1mol)の2,2-ビス(3-アミノ

ー4ーヒドロキシフェニル)ー1,1,1,3,3,3ーヘキサフルオロプロパン及び  
0.79 g (0.01 mol) のピリジンの溶液を0℃に冷却し、これに1.5  
7 g (0.01 mol) のフェニルクロロフォーマイトを滴下し、滴下後、室温  
下で30分間撹拌した。15.82 g (0.2 mol) のピリジンを添加し、0  
5℃に冷却した後、先ほど得られた反応溶液Aー3を30分間かけて滴下した後、  
室温で30分間撹拌した。この反応混合物を2.01のイオン交換水にて激しく  
撹拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過  
フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるま  
で減圧乾燥してポリマーPー4を得た。

10 [合成例5]

撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100 mlの乾燥N  
ーメチルピロリドンと9.76 g (0.05 mol) の1ーメチルー2ーアミノ  
テレフタレートの溶液を0℃に冷却し、これに8.85 g (0.05 mol) の  
ベンゼンスルフォニルクロライドを滴下し、30分間撹拌した。その後15.8  
15 2 g (0.2 mol) のピリジンを添加し、室温で30分間撹拌した。この反応  
混合物を2.01のイオン交換水にて激しく撹拌しながら処理した。析出した固  
形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて  
水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥して鎖延長剤Bー1 (簡  
略化のため、以下同様に、(B)成分を「鎖延長剤」と記載する。)を得た。

20 [合成例6]

撹拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100 mlの乾燥N  
ーメチルピロリドンと18.3 g (0.05 mol) の2,2ービス(3ーアミノ  
ー4ーヒドロキシフェニル)ー1,1,1,3,3,3ーヘキサフルオロプロパンの溶  
液を0℃に冷却し、これに12.1 g (0.1 mol) のピバロイルクロライド  
25 を滴下し、30分間撹拌した。その後15.82 g (0.2 mol) のピリジン  
を添加し、室温で30分間撹拌した。この反応混合物を2.01のイオン交換水  
にて激しく撹拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗

浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥して鎖延長剤B-2を得た。

[合成例7]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100mlの乾燥N  
5 ーメチルピロリドンと7.6g (0.05mol)の3,5-ジアミノ安息香酸  
の溶液を0℃に冷却し、これに15.7g (0.1mol)のフェニルクロロフ  
ォーメイトを滴下し、30分間攪拌した。その後15.82g (0.2mol)  
のピリジンを添加し、室温で30分間攪拌した。この反応混合物を2.0lのイ  
オン交換水にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交  
10 換水にて洗浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重  
量%より少なくなるまで減圧乾燥して鎖延長剤B-3を得た。

[合成例8]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100mlの乾燥N  
ーメチルピロリドンと25.9g (0.05mol)の4'',4'''-(ヘキサフ  
15 ルオロイソプロピリデン)ービス(4-フェノキシアニリン)の溶液を0℃に冷  
却し、これに16.4g (0.1mol)のジイソプロピルカルバミルクロリド  
を滴下し、30分間攪拌した。その後15.82g (0.2mol)のピリジンを  
添加し、室温で30分間攪拌した。この反応混合物を2.0lのイオン交換水  
にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗  
20 浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少  
なくなるまで減圧乾燥して鎖延長剤B-4を得た。

[合成例9]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中の100mlの乾燥N  
ーメチルピロリドンと6.86g (0.05mol)の4-アミノ安息香酸の溶  
25 液を0℃に冷却し、これに3.93g (0.05mol)のアセチルクロライド  
を滴下し、30分間攪拌した。その後15.82g (0.2mol)のピリジンを  
添加し、室温で30分間攪拌した。この反応混合物を2.0lのイオン交換水



にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥して鎖延長剤B-5を得た。

#### [合成例10]

- 5 攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた密閉反応容器中のトリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン 0.1molとナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド 0.29mol及び150gのジオキサンの溶液に対し、トリエチルアミン 0.3molを冷却下で滴下反応させた、この反応混合物をろ過し、ろ液を2.0lのイオン交換水にて激しく攪拌しながら処理した。析出した固形物をさらにイオン交換水にて洗浄し、ろ過フィルタ上で吸引乾燥し、室温にて水分含有率が1.0重量%より少なくなるまで減圧乾燥してオルトキノンジアジド化合物C-1を得た。
- 10

#### [実施例1]

- 攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた三口フラスコに合成例1で得られたP-1 100gとN-メチルピロリドン140gとp-メトキシフェノール 0.3gを攪拌混合し溶解させた後、さらに2,2'-ビス（o-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール6.0g、2-メルカプトベンゾキサゾール 3.0gとエチルミヒラーズケトン 0.6gの感光剤と付加重合性化合物としてテトラエチレングリコールジアクリレート18.0g及び合成例で得られた鎖延長剤B-1 5.0gを加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。この溶液を5インチシリコンウエハ上にスピンコートした後に乾燥して、 $5.0 \pm 1.0 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した後、I線ステッパを用いパターンマスクし、露光量を $200 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ とし、露光した。これを1時間遮光箱内にて放置した後、 $\gamma$ ブチロラクトンを用いてパドル現像したところ、その解像度は露光量 $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で $10 \mu\text{m}$ （最小ライン幅）まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。この溶液を5インチシリコンウエハ上にスピンコートした後に乾燥して $18.0 \pm 1.$
- 15
- 20
- 25



0  $\mu\text{m}$ の塗膜を形成した後、コンタクトアライナーを用いパターンマスクし、1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量にて露光した。これを1時間遮光箱内にて放置した後、 $\gamma$ ブチロラクトンを用いてパドル現像して10  $\text{mm} \times 120 \text{ mm}$ の短冊状のパターンを得た。このウエハを窒素置換されたオーブンにて320°C1時間硬化ベークし、硬化膜を得た。フッ酸水溶液を用い、短冊状の薄膜をシリコンウエハより剥離し、乾燥した後、オートグラフを用い伸び率を測定した。この結果伸び率は50%となった。

#### [実施例2]

合成例6で得られた鎖延長剤B-2を5.0 g用い、それ以外は、実施例1と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量450  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ で15  $\mu\text{m}$  (最小ライン幅)まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例1と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は70%となった。

#### [実施例3]

合成例7で得られた鎖延長剤B-3を5.0 g用い、それ以外は、実施例1と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量450  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ で15  $\mu\text{m}$  (最小ライン幅)まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例1と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は55%となった。

#### [実施例4]

合成例8で得られた鎖延長剤B-4を5.0 g用い、それ以外は、実施例1と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ で15  $\mu\text{m}$  (最小ライン幅)まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例1と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率を、オートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は55%となった。

#### [実施例5]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた三口フラスコに合成例2で得られたP

5      — 2   100 g と N-メチルピロリドン 140 g を攪拌混合し溶解させた後、さらに p-ニトロベンジル—9, 10-ジメトキシアントラセン—2-スホナート 5.0 g 及び合成例 5 で得られた鎖延長剤 B-1 5.0 g を加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。露光後にホットプレートにて 120℃、60 秒間加熱した後、2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いてパドル現像したこと以外は、実施例 1 と全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $800 \text{ mJ/cm}^2$  で  $15 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、露光後にホットプレートにて 120℃、60 秒間加熱した後、2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いてパドル現像したこと以外は、実施例 1 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 40% となった。

#### [実施例 6]

15      合成例 6 で得られた鎖延長剤 B-2 を 5.0 g 用い、それ以外は、実施例 5 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $900 \text{ mJ/cm}^2$  で  $20 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 5 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率を、オートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 40% となった。

#### [実施例 7]

20      合成例 7 で得られた鎖延長剤 B-3 を 5.0 g 用い、それ以外は、実施例 5 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $900 \text{ mJ/cm}^2$  で  $20 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 5 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 45% となった。

#### 25      [実施例 8]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた三口フラスコに合成例 3 で得られた P—3 100 g と N-メチルピロリドン 140 g を攪拌混合し溶解させた後、さ

らに合成例 10 で得られた感光剤 C-1 6.0 g 及び合成例 5 で得られた鎖延長剤 B-1 5.0 g を加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いてパドル現像したこと以外は、実施例 1 と全く同様に処理したところ、  
5 その解像度は露光量  $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $10 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いてパドル現像したこと以外は、実施例 1 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 40% となった。

10 [実施例 9]

鎖延長剤として合成例 7 で得られた鎖延長剤 B-3 を 5.0 g 用い、それ以外は、実施例 8 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $10 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 8 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜を、  
15 オートグラフを用い伸び率を測定した。この結果伸び率は 50% となった。

[実施例 10]

鎖延長剤として合成例 8 で得られた鎖延長剤 B-4 を 5.0 g 用い、それ以外は、実施例 8 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $10 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 8 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の  
20 伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 50% となった。

[実施例 11]

攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えた三口フラスコに合成例 4 で得られた P-4 100 g と N-メチルピロリドン 140 g を攪拌混合し溶解させた後、さらに合成例 10 で得られた感光剤 C-1 6.0 g 及び合成例 8 で得られた鎖延長剤 B-4 5.0 g を加えて室温下にて一昼夜攪拌溶解後、フィルタ濾過して感光性樹脂組成物溶液を得た。2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶  
25

液を用いてパドル現像したこと以外は、実施例 1 と全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $350 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $10 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。2. 38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いてパドル現像したこと以外は、実施例 1 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 70% となった。

#### [実施例 12]

合成例 9 で得られた鎖延長剤 B-5 を 5.0 g 用い、それ以外は、実施例 11 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $10 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 11 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 55% となった。

#### [比較例 1]

合成例 5 で得られた鎖延長剤 B-1 を用いない以外は、実施例 1 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $15 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 1 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 30% となった。

#### [比較例 2]

合成例 6 で得られた鎖延長剤 B-2 を用いない以外は、実施例 4 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $900 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $20 \mu\text{m}$  (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 4 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 15% となった。

#### [比較例 3]

合成例 5 で得られた鎖延長剤 B-1 を用いない以外は、実施例 6 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量  $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で  $1$

0  $\mu$ m (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 6 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 10 % となった。

[比較例 4]

- 5 合成例 8 で得られた鎖延長剤 B-4 を用いない以外は、実施例 8 と全く同様の配合で、全く同様に処理したところ、その解像度は露光量 400 mJ / cm<sup>2</sup> で 10  $\mu$ m (最小ライン幅) まで達し、良好なレリーフパターンが得られた。また、実施例 8 と同様な処理をして得られた短冊状の薄膜の伸び率をオートグラフを用いて測定した。この結果伸び率は 30 % となった。
- 10 それぞれの感光性重合物、鎖延長剤の組み合わせと、感光特性、伸び率の結果を下記表 1 にまとめる。

表 1

N o .	ポリマー	鎖延長剤	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μ m)	伸び率 (%)
実施例 1	P-1	B-1	400	10	50
実施例 2	P-1	B-2	450	15	70
実施例 3	P-1	B-3	450	15	55
実施例 4	P-1	B-4	500	15	55
実施例 5	P-2	B-1	800	15	40
実施例 6	P-2	B-2	900	20	40
実施例 7	P-2	B-3	900	20	45
実施例 8	P-3	B-1	400	10	40
実施例 9	P-3	B-3	400	10	50
実施例 10	P-3	B-4	400	10	50
実施例 11	P-4	B-4	350	10	70
実施例 12	P-4	B-5	400	10	55
比較例 1	P-1	なし	400	15	30
比較例 2	P-2	なし	900	20	15
比較例 3	P-3	なし	400	10	10
比較例 4	P-4	なし	400	10	30

## 産業上の利用可能性

5 以上のように、本発明は、優れた硬化樹脂性質を持つ感光性ポリイミド前駆体、  
 又はポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド又はポリベンゾオキサゾール、  
 又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物である樹脂組成物と、前記樹脂組成  
 物を使用したパターンの製造方法、及び前記パターンを有してなる電子デバイス



を有する電子部品を提供するものである。

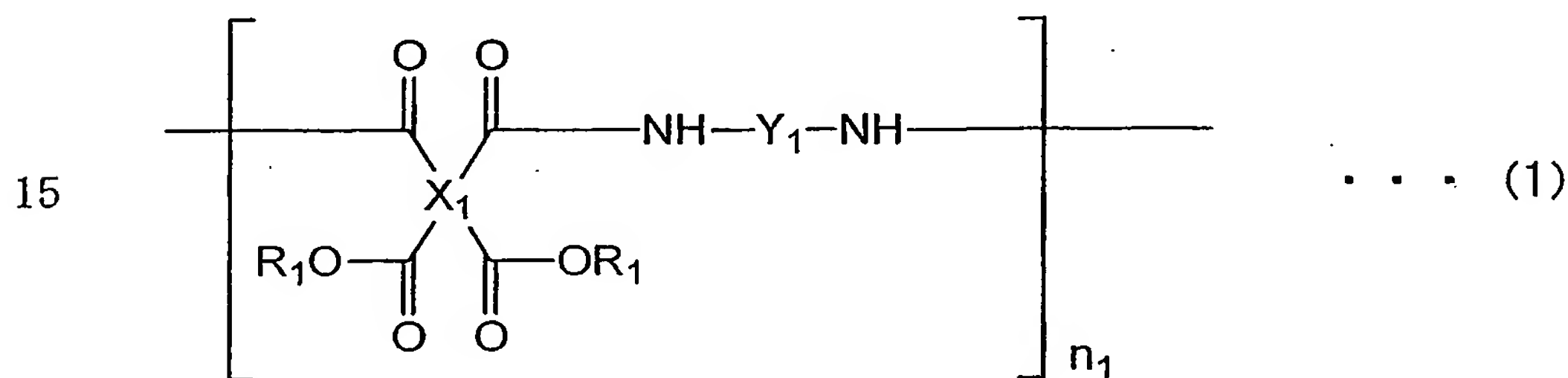
## 請求の範囲

1. (A) 酸性官能基及び／又はその誘導置換基を有する重合体と、(B) アミン官能基から誘導される置換基を少なくとも一つ有する化合物と、(C) 光反応性化合物と、及び (D) 溶媒とを含有してなることを特徴とする感光性樹脂組成物。  
5
2. 前記 (B) 成分が、さらに酸性官能基及び／又はその誘導置換基を少なくとも一つ有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の感光性樹脂組成物。  
10
3. 前記 (B) 成分が、アミン官能基から誘導される置換基を一つ又は二つ有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- 15 4. 前記 (B) 成分が、前記酸性官能基及び／又はその誘導置換基を一つ又は二つ有することを特徴とする請求の範囲第 3 項に記載の感光性樹脂組成物。
- 20 5. 前記 (A) 成分が、少なくとも一つのアミン官能基から誘導される置換基をさらに自身に、又は他の (A) 成分に有し、かつ前記 (B) 成分が、さらに酸性官能基及び／又はその誘導置換基を少なくとも一つ有することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- 25 6. 前記 (A) 成分の前記アミン官能基から誘導される置換基が一つであり、前記 (B) 成分の前記アミン官能基から誘導される置換基が一つ又は二つであり、前記 (B) 成分の前記酸性官能基及び／又はその誘導置換基が一つであることを特徴とする請求の範囲第 5 項に記載の感光性樹脂組成物。

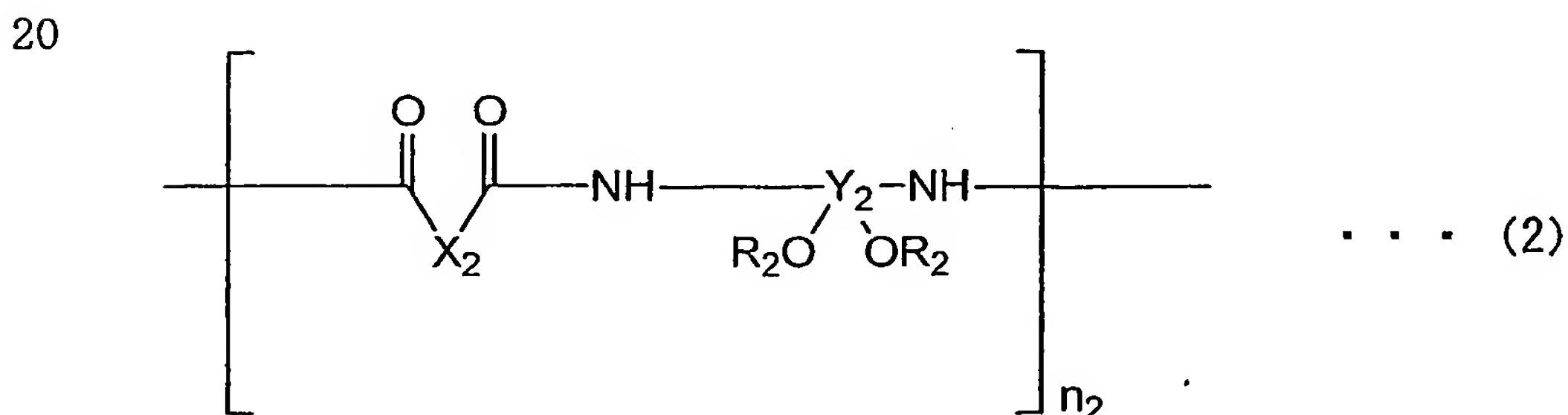
7. 前記重合体（A）が、耐熱重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂組成物。

8. 前記重合体（A）が有する酸性官能基が、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂組成物。

9. 前記耐熱重合体が、下記一般式（1）で示されるポリイミド前駆体もしくはその前駆体から誘導されるポリイミド、下記一般式（2）で示されるポリベンゾオキサゾール前駆体もしくはその前駆体から誘導されるポリベンゾオキサゾール、又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物であることを特徴とする請求の範囲第7または8項に記載の感光性樹脂組成物。



（式（1）中、 $\text{X}_1$ は4価の有機基、 $\text{Y}_1$ は2価の有機基、 $\text{R}_1$ は水素又は1価の有機基を示し、 $n_1$ は2から500の整数で前記重合体の繰り返し単位数を示す。）

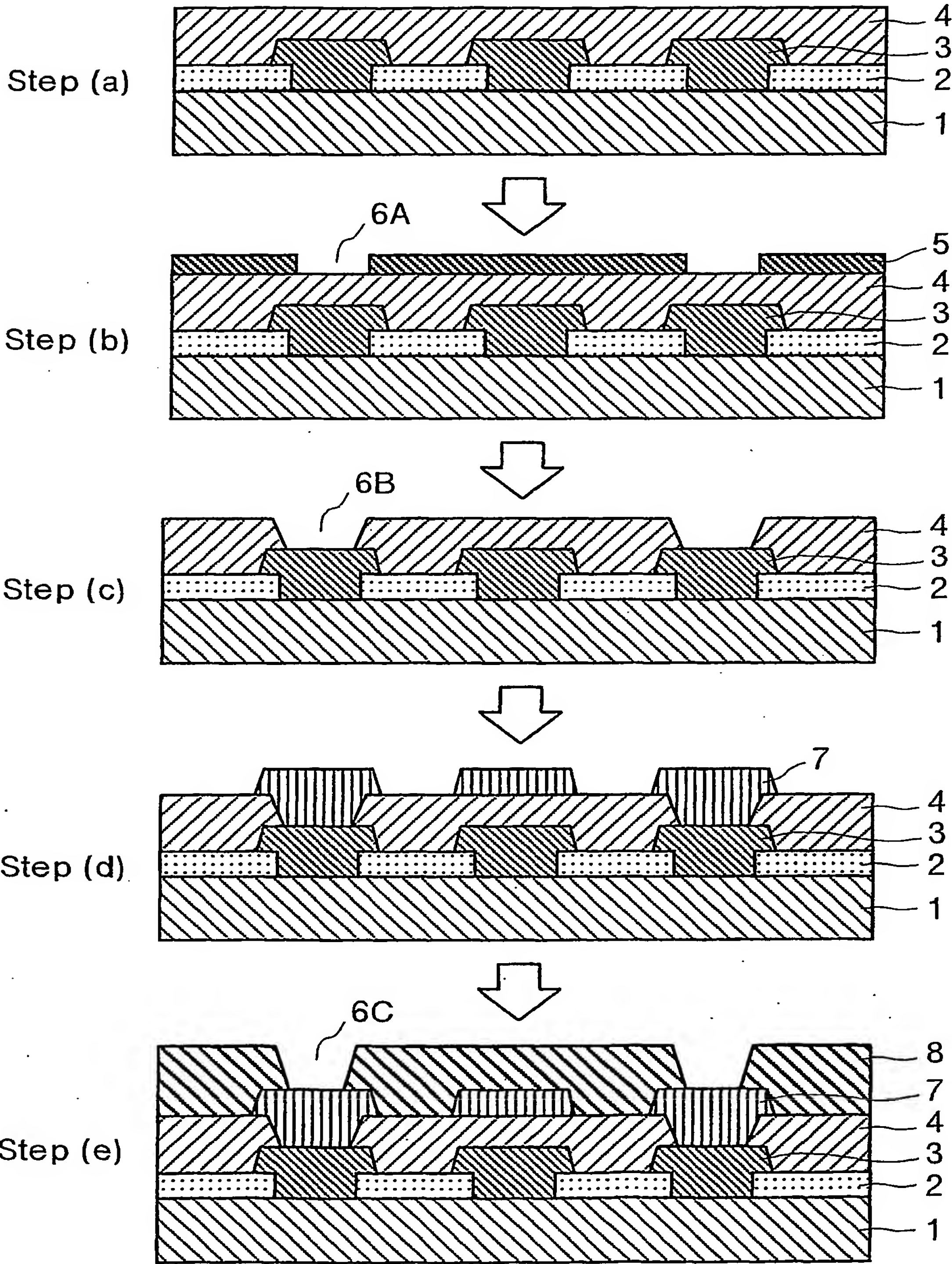


25 （式（2）中、 $\text{X}_2$ は2価の有機基を示し、 $\text{Y}_2$ は4価の有機基でこのうち2価は水酸基との結合にあずかっている。 $\text{R}_2$ は水素又は1価の有機基を示し、 $n_2$ は2から500の整数で前記重合体の繰り返し単位数を示す。）

10. 請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、前記塗布し乾燥後の感光性樹脂膜を露光する工程、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像する工程、前記現像によって得られたパターンを加熱処理する工程を含むパターンの製造方法。
- 5

11. 請求の範囲第10項に記載の製造方法により得られるパターンを有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記パターンが層間絶縁膜層及び／又は表面保護膜層である電子部品。

FIG.1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004666

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/037, 7/038, 7/023, C08G73/10, 73/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-330167 A (Hitachi Kasei Dupon Micro Systems Kabushiki Kaisha), 19 November, 2003 (19.11.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-5, 7-11 6
X Y	JP 2003-26919 A (Hitachi Kasei Dupon Micro Systems Kabushiki Kaisha), 29 January, 2003 (29.01.03), Full text (Family: none)	1-4, 7-11 5, 6
X Y A	JP 2001-181249 A (Asahi Kasei Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text (Family: none)	1-4, 7-11 5 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 July, 2004 (05.07.04)

Date of mailing of the international search report  
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004666

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. .
X Y A	JP 2000-305268 A (Hitachi Kasei Dupon Micro Systems Kabushiki Kaisha), 02 November, 2000 (02.11.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-4, 7-11 5 6
X Y A	JP 2003-255535 A (Hitachi Kasei Dupon Micro Systems Kabushiki Kaisha), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text (Family: none)	1-4, 7-11 5 6
X A	JP 60-135935 A (Toray Industries, Inc.), 19 July, 1985 (19.07.85), Full text (Family: none)	1, 3, 7-11 2, 4-6 (
X A	JP 62-127840 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 June, 1987 (10.06.87), Full text (Family: none)	1, 3, 7-11 2, 4-6
X A	JP 62-215264 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 September, 1987 (21.09.87), Full text (Family: none)	1, 3, 7-11 2, 4-6
		(

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004666

The subject matters of claims 1-11 relate to a photosensitive resin composition containing "(A) a polymer having an acidic functional group and/or a substituent derived therefrom."

However, the examples of the polymer which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to "photosensitive polyimide precursors, polybenzoxazole precursors, polyimides, polybenzoxazole, copolymers of these, or mixtures of these." The polymers other than those are not considered to be supported in the meaning of Article 6 of the PCT.

A restrictive search was hence made within the scope of "photosensitive polyimide precursors, polybenzoxazole precursors, polyimides, polybenzoxazole, copolymers of these, or mixtures of these," which are disclosed in the description.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/037, 7/038, 7/023,  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G73/10, 73/22

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/004-7/18

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2003-330167 A (日立化成デュポンマイクロシス テムズ株式会社) 2003. 11. 19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5, 7-11 6
X Y	J P 2003-26919 A (日立化成デュポンマイクロシス テムズ株式会社) 2003. 01. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 7-11 5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 07. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2 H

3 2 0 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2001-181249 A (旭化成株式会社) 2001. 07. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 7-11 5 6
X Y A	JP 2000-305268 A (日立化成デュポンマイクロシス テムズ株式会社) 2000. 11. 02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 7-11 5 6
X Y A	JP 2003-255535 A (日立化成デュポンマイクロシス テムズ株式会社) 2003. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 7-11 5 6
X A	JP 60-135935 A (東レ株式会社) 1985. 07. 19, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 7-11 2, 4-6 (
X A	JP 62-127840 A (旭化成工業株式会社) 1987. 06. 10, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 7-11 2, 4-6
X A	JP 62-215264 A (旭化成工業株式会社) 1987. 09. 21, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 7-11 2, 4-6
		(

請求の範囲1-11に係る発明は、「(A) 酸性官能基及び／又はその誘導置換基を有する重合体」を含有してなる感光性樹脂組成物に関するものである。

しかしながら、上記重合体としてPCT第5条の意味において開示されているのは、「感光性ポリイミド前駆体、又はポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド又はポリベンゾオキサゾール、又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物」のみであり、それ以外の重合体に関してはPCT第6条の意味での明細書による裏付けを欠くものと認められる。

したがって、調査は明細書に開示されている「感光性ポリイミド前駆体、又はポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド又はポリベンゾオキサゾール、又はそれらの共重合体、又はそれらの混合物」の範囲で限定的に行った。